

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—138239

⑬ Int. Cl.³

C 08 J 7/04

C 09 D 3/72

識別記号

C E V

庁内整理番号

7446—4 F

6516—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984) 8 月 8 日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ ポリ塩化ビニル用表面処理剤

⑯ 発明者 大東隆光

明石市二見町福里字池の内704
番地ハニー化成株式会社明石研
究所内

⑰ 特 願 昭58—13415

⑱ 出 願 昭58(1983) 1 月28日

⑲ 発明者 伊藤芳三
明石市二見町福里字池の内704
番地ハニー化成株式会社明石研
究所内

⑳ 出 願 人 ハニー化成株式会社
神戸市長田区日吉町 3 丁目 1 番
33号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリ塩化ビニル用表面処理剤

2. 特許請求の範囲

(1) A. 単量体組成が

(a) メチルメタクリレート 65～90重量%

(b) 分子内にOH基を含有する

α , β -エチレン性不飽和単量体 5～15重量%

(c) その他の共重合性単量体 5～20重量%

よりなり、これを共重合させてえられるアクリル系

共重合体

B. ポリイソシアネート化合物 および

C. 有機溶剤

よりなるポリ塩化ビニル用表面処理剤

(2) A. 単量体組成が

(a) メチルメタクリレート 65～90重量%

(b) 分子内にOH基を含有する

α , β -エチレン性不飽和単量体 5～15重量%

(c) その他の共重合性単量体 5～20重量%

よりなり、これを共重合させてえられるアクリル系

共重合体

B. ポリイソシアネート化合物 および

C. 有機溶剤

よりなる組成物に、D. ポリ塩化ビニル樹脂を配合し
てなる表面処理剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面がポリ塩化ビニルで形成された物
品に優れた汚れ防止性能を付与する表面処理剤に
関する。

(従来技術)

従来、物品表面の汚れ防止方法としては、メチル
メタクリレートを主体とするアクリル系共重合体
溶液や、これとポリ塩化ビニルとの混合溶液を塗
布する方法が多く実施されている。

しかしながら、従来の方法では耐候性や表面滑性

等の改修はできて汚れ防止効果の点では未だ不十分であり、その改良が望まれていた。

表面がポリ塩化ビニルで形成された物品、例えば合成皮革、壁装材などでは柔軟性を付与するためポリ塩化ビニル樹脂中に配合されている可塑剤が表面にブリードするため特に汚れが付着し易いのである。

(発明の目的)

本発明は、前記従来の表面処理剤を改良するためになされたもので、その目的は可塑剤のブリードを抑制できるポリ塩化ビニル用表面処理剤を提供することである。

(発明の構成)

本発明について概説すると、(A)分子内にOH基を含有するアクリル系共重合体と(B)ポリイソシアネート化合物、必要に応じて(C)ポリ塩化ビニル樹脂を配合した樹脂組成物を(D)有機溶剤で溶解してなるポリ塩化ビニル用表面処理剤である。

(c)成分のその他の共重合性単量体は、アクリル系共重合体の硬さを調整するために適当な種類を選び共重合させるものであり、5～20重量%の範囲で使用するのが適当である。

本発明で使用する(b)成分のOH基含有 α 、 β -エチレン性不飽和単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート、アリルアルコール、グリシジルメタクリレートなどが使用できる。

本発明で使用する(c)成分のその他共重合可能な単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、フマル酸、マレイン酸

本発明について更に詳述すると、前記(A)共重合体は、(a)メチルメタクリレート 65～90重量%、(b)OH基含有 α 、 β -エチレン性不飽和単量体 5～15重量%、(c)その他の共重合性単量体 5～20重量%よりなる単量体組成を一般的に重合方法、例えば溶液重合により製造される。

(a)成分のメチルメタクリレートは、全単量体組成の65～90重量%が適当である。これは、65重量%未満では、汚れ防止効果がえられず90重量%を越えると表面処理被膜膜が硬くなり割れを生じるようになり好ましくないためである。

(b)成分のOH基含有 α 、 β -エチレン性不飽和単量体は、全単量体組成の5～15重量%が適当である。これは、5重量%未満であれば、十分な架橋ができず、汚れ防止効果が少く、15重量%を越えると耐ブロッキング性が低下するため好ましくないためである。

又はそのアルキルエステル又はアミド等の誘導体、さらにはスチレン、アルキルスチレン及びアクリロニトリル等も使用することができる。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステルの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘプチルアクリレート及びヘプチルメタクリレート等がある。

B成分のポリイソシアネート化合物は、A成分のアクリル系共重合体の分子中に存在するOH基

と架橋させる目的で使用するもので、その使用量は、該OH基の量に応じて変量して使用する。

ただし、OH基と反応するNCO基相当量よりも多くても、少なくとも差仕えないが、等量よりも5%程度の範囲で変量することが好ましい。

ポリイソシアネート化合物としては、分子内にイソシアネート基を3個以上有する脂肪族、芳香族又は脂環族の化合物が使用され、一般に市販されている黄変タイプ又は無黄変タイプのポリイソシアネートであれば、いずれも使用でき、一例を挙げると、商品名 スミデュールL、スミデュールN（住友バイエル社製）、タケネートD-1/ON（武田薬品社製）、コロネートHL、コロネートL（日本ポリウレタン工業社製）等がある。

本発明の表面処理剤は、前記した分子内にOH基を含有するアクリル系共重合体と、ポリイソシアネート化合物とを有機溶剤の存在下で混合して得られる。

樹脂固形分の多少は、処理液の粘度変化に大きく影響し、例えば、5重量%未満であれば粘度が低すぎ、一方、30重量%を超える場合は、粘度が高すぎて、いずれの場合も、塗布適性が劣るため好ましくない。

有機溶剤としては、処理剤の塗膜形成成分の溶解を著しく阻害するもの以外であれば、特に制限するものではない。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルオキサイド、イソホロン、メチル-n-アミルケトン等のケトン系溶剤、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤等が好ましい。

本発明の表面処理剤に、さらに汚れ防止効果その他諸性能を向上させるため、添加剤を配合することができる。

添加剤としては、シリコン樹脂やシリコンオ

本発明では、表面がポリ塩化ビニルで形成された物品との密着性向上のため、又該物品のポリ塩化ビニル樹脂層中の可塑剤が少ない場合に、柔軟性を付与するためにポリ塩化ビニル樹脂をアクリル系共重合体樹脂100重量部に対し、40重量部以下添加することが好ましい。

このポリ塩化ビニル樹脂の添加量が40重量部を越えると、可塑剤移行の防止効果が少なくなり従って耐汚染性の効果も少なくなる。

本発明の表面処理剤は、その対象物品、例えば、最表層にポリ塩化ビニル層を有するもので基布又は紙に発泡あるいは非発泡ポリ塩化ビニル層を形成したもの、又ポリ塩化ビニルシート、具体的には、ポリ塩化ビニルレザー、壁装材、テーブルクロス、ポリ塩化ビニルフィルム等の種類により、適当な樹脂固形分に調製して使用するが、一般的には樹脂固形分5〜30重量%の範囲で使用するが好ましい。これは、

イルとして市販されている、オルガノポリシロキサンがある。中でも特にアルコール変性オルガノポリシロキサンを添加すると、汚れ防止に優れた効果を発揮する傾向が確認された。

この他、本発明の表面処理剤を艶消にする場合には、シリカ、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、クレー、タルク、ポリエチレン微粉末、ポリカーボネート等、従来公知の艶消剤を添加して、分散させて使用することができる。

本発明の表面処理剤を、前記物品に適用する場合、その塗装方法としては、ドクターナイフ法、グラビア法、ロールコーター法、リバースロールコーター法等の各種方法が使用できる。

本発明のポリ塩化ビニル用表面処理剤で表面処理を施した物品は、その表面の汚れ、例えば、ほこり、すす、タバコのヤニ、口紅、油

油性マジックインキ、水性マジックインキ、油、カレー、ケチャップ、コーヒー、洋がらし等が付着した時にシミとして残り易い汚れに対して、優れた汚れ防止効果を示し、その他、耐候性、表面滑性等の性能にも優れる。

本発明をより具体的に説明するため、以下に実施例を示す。

合成例 1

メチルメタクリレート 80部、2-エチルヘキシルアクリレート 10部、 β -ヒドロキシエチルアクリレート 10部、酢酸ブチル 36部、酢酸エチル 10部、トルエン 76部及びビタールシヤリブチルパーオキサイド 3.3部を窒素ガス吹込下で通常の溶液重合反応により還流温度で7時間反応させた。次いでメチルエチルケトン 230部を加え攪拌しながら冷却し、本発明のA成分の共重合体溶液(イ)を調製した。

合成例 2~8

合成例1の方法において、単量体組成を第1表に

示すように変える以外はすべて同じ方法を行な

い共重合体溶液(ロ)~(フ)を調製した。

第 1 表

単量体 共重合体	メチルメタ クリレート	β -ヒドロキシエ チルアクリレート	2-エチルヘキ シルアクリレート
(ロ)	90	5	5
(ハ)	65	15	20
(ニ) [比較]	95	5	—
(ホ) [比較]	95	—	5
(ヘ) [比較]	80	20	—
(ト) [比較]	70	—	30
(フ) [比較]	60	3	37

実施例 1

共重合体溶液(イ) 100部にポリイソシアネート化合物(商品名タケネートD-1/ON 武田薬品工業社製)5部を添加し十分に攪拌混合を行ない表面処理剤を調製した。

実施例 2

共重合体溶液(イ) 100部にポリ塩化ビニル樹脂(商品名MA-800F 信越化学工業社製)のテトラヒドロフラン20%溶液 22部を添加し攪拌したのち、ポリイソシアネート化合物(商品名タケネートD-1/ON 武田薬品工業社製)5部を添加し、十分に攪拌混合を行ない表面処理剤を調製した。

実施例 3

共重合体溶液(イ) 100部にシリコン樹脂(商品名SF8428 トーレシリコン社製)0.3部を添加し攪拌したのち、ポリイソシアネート化合物(商品名タケネートD-1/ON 武田薬品工業社製)5部を添加し、十分に攪拌混合を行ない表面処理剤を調製した。

実施例 4

共重合体溶液(イ) 100部に、艶消剤としてシリカ(商品名ニブシル220A 日本シリカ社製)

を添加し攪拌分散したのち、ポリイソシアネート化合物(商品名タケネートD-1/ON 武田薬品工業社製)5部添加し、十分に攪拌混合を行ない表面処理剤を調製した。

実施例 5~6

実施例1の方法において、共重合体溶液(イ)にかえて共重合体溶液(ロ)(実施例5)及び共重合体溶液(ハ)(実施例6)を使用して表面処理剤を調製した。

比較例 1~5

実施例1の方法において、共重合体溶液(イ)にかえて共重合体(ニ)~(フ)をそれぞれ使用して表面処理剤を調製した。

応用例

実施例1~6および比較例1~5で調製した表面処理剤を下記に示す条件で壁装用塩ビレザー表面にパーコーターで塗布したのち、耐汚染性、密着性、耐ブロッキング性試験を行なった。

(耐汚染性試験)

試料の調製：各表面処理剤を塗布後、100～110℃で2分間乾燥させ更に常温で24時間放置した。

試験方法：表面処理面に各種汚染物を点滴し、24時間放置した後ふきとり、残存する汚染の程度で判定した。

(密着性試験)

試験方法：耐汚染性試験と同じ試料を用い表面にセロハンテープを貼付けた後、これを一気に剥離する方法を行ない、表面処理膜の剥離の程度で判定した。

(耐ブロッキング試験)

試料の調製：各表面処理剤を塗布後、60℃で20秒乾燥した。

試験方法：調製した試料をたゞちに処理面と裏面の紙面とを重ね合わせて50℃×1Kg/cm²×20時間の条件でブロックしたのち、両面を剥離した時の剥

離状態で判定した。

以上の試験の結果は第2表に示す通りであった。

以下余白

第2表

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
耐汚染性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
シオクアルファレート+染料	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
洋 が ら し	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
し よ う 油	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
口 紅	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ボ ー ル ペ ン (黒)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密 着 性 試 験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐ブロッキング性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

但し、耐汚染性試験では、口紅、ボールペン(黒)はメタノールでふきとり、その他は紙の裏面でふき取った。
◎……汚染なし ○……ほとんど汚染なし △……汚染が著る ×……完全汚染
密着性試験では ◎……剥離なし ○……ほとんど剥離 △……剥離あり ×……完全剥離
耐ブロッキング性試験では ◎……完全剥離する ○……ほとんど剥離する △……ブロッキングあり ×……全面ブロッキング

以上の試験結果より、本発明の表面処理剤は、ポリ塩化ビニルで形成された物品と優れた密着性を示し、各種汚染に対しても優れた防汚効果を示し、また、表面処理物品製造時にしばしば問題となるブロッキングにも優れた耐性を示すことが明らかである。

特許出願人 ハニ－化成株式会社

PAT-NO: JP359138239A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59138239 A
TITLE: SURFACE TREATMENT FOR
POLYVINYL CHLORIDE
PUBN-DATE: August 8, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
------	---------

ITO, YOSHIZO	
--------------	--

DAITO, TAKAMITSU	
------------------	--

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
------	---------

HONNY CHEM IND CO LTD	N/A
-----------------------	-----

APPL-NO: JP58013415
APPL-DATE: January 28, 1983

INT-CL (IPC): C08J007/04 , C09D003/72

US-CL-CURRENT: 525/123

ABSTRACT:

PURPOSE: A surface treatment for proving improved antifouling ability on products made of polyvinyl chloride such as synthetic leather, decorative material for wall, etc., consisting of a specific acrylic copolymer, a polyisocyanate compound, and an organic solvent.

CONSTITUTION: (A) An acrylic copolymer obtained by copolymerizing (i) 65~ 95wt% methyl methacrylate with (ii) 5~15wt% OH group-containing α,β -ethylenic unsaturated monomer (e.g., 2-hydroxyethyl acrylate, etc.) and (iii) 5~20wt% another copolymerizable monomer (e.g., methyl acrylate, etc.) is blended with (B) a polyisocyanate compound, and, if necessary, (C) a polyvinyl chloride resin (preferably ≤ 40 pts.wt. based on 100pts.wt. component A), and dissolved in (D) an organic solvent (e.g., acetone).

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio